

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成29年10月12日 (2017.10.12)

【公表番号】特表2016-535800(P2016-535800A)

【公表日】平成28年11月17日 (2016.11.17)

【年通号数】公開・登録公報2016-064

【出願番号】特願2016-521647(P2016-521647)

【国際特許分類】

C 0 9 K 11/64 (2006.01)

C 0 9 K 11/08 (2006.01)

C 0 9 K 11/80 (2006.01)

C 0 9 K 11/59 (2006.01)

F 2 1 V 9/16 (2006.01)

H 0 1 L 33/50 (2010.01)

F 2 1 Y 115/10 (2016.01)

【 F I 】

C 0 9 K 11/64 C P P

C 0 9 K 11/08 Z N M B

C 0 9 K 11/80 C Q D

C 0 9 K 11/08 J

C 0 9 K 11/59

C 0 9 K 11/08 Z

F 2 1 V 9/16 1 0 0

H 0 1 L 33/50

F 2 1 Y 115:10

【手続補正書】

【提出日】平成29年8月30日 (2017.8.30)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無機物質を含む蛍光体であって、前記無機物質は、その組成において少なくとも元素 D、元素 A 1、元素 A X、元素 S X 及び元素 N X を含み、ここで、

- D は、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、アルカリ金属及び Yb の群からなる 1 つ、2 つ又はそれ以上の元素を表し、

- A 1 は、D に含まれていない、二価金属の群からなる 1 つ、2 つ又はそれ以上の元素を表し、

- S X は、四価金属の群からなる 1 つ、2 つ又はそれ以上の元素を表し、

- A X は、三価金属の群からなる 1 つ、2 つ又はそれ以上の元素を表し、及び

- N X は、O、N、S、C、Cl、F の群からなる 1 つ、2 つ又はそれ以上の元素を表し、及び前記無機物質は、 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$  と同じ結晶構造を示し、

かつ空間群 P 1、P 2、P 2<sub>1</sub>又は

P 1

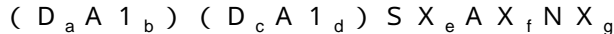
で結晶化する、蛍光体。

## 【請求項 2】

前記無機物質は、単斜晶の空間群  $P 2_1$  で結晶化する、請求項 1 に記載の蛍光体。

## 【請求項 3】

前記無機物質は、次の一般式：

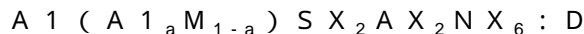


[ 式中、 $a + b = 1$  及び  $c + d = 1$  及びここでパラメータ  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$  及び  $g$  は、次の条件を満たし、ここで、 $0 \leq a \leq 0.5$ ； $0 \leq c \leq 0.5$ ； $0 \leq b \leq 1$ ； $0 \leq d \leq 1$ ； $a + c > 0$ ； $b + d < 2$ ； $0.1 \leq e \leq 8$ ； $0.1 \leq f \leq 16$ ； $0.8(f + 4/3e + 2/3(b + d)) \leq g$ ；及び  $g \leq 1.2(f + 4/3e + 2/3(b + d))$ 、ここで、 $0 \leq a \leq 0.1$  及び  $0 \leq c \leq 0.1$  であることができる ]

によって記載される、請求項 1 又は 2 に記載の蛍光体。

## 【請求項 4】

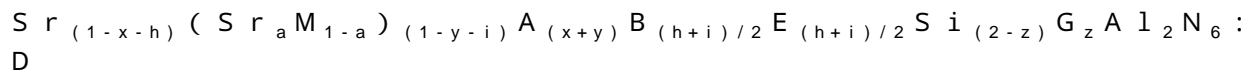
一般式



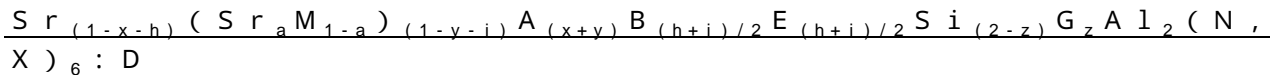
[ 式中、 $M$  は、 $A_1$  とは異なる二価の金属元素であり、及びパラメータ  $a$  は  $0.6 \sim 1.0$  である ] で表される、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の蛍光体。

## 【請求項 5】

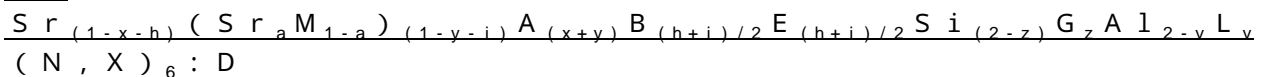
一般式：



又は



又は



[ 式中、

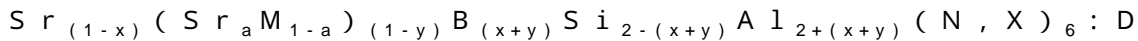
- $M$  は、 $Ca$ 、 $Ba$ 、 $Mg$  から、単独で又は組み合わせて選択され、
- $A$  は、 $M$  とは異なる二価金属から選択され、
- $B$  は三価金属であり、かつ
- $E$  は一価金属であり、ここで、
- $0 \leq x + y \leq 0.4$  及び  $0 \leq h + i \leq 0.4$  が当てはまり、
- $D$  は、 $Mn$ 、 $Co$ 、 $Pr$ 、 $Nd$ 、 $Sm$ 、 $Eu$ 、 $Tb$ 、 $Dy$ 、 $Ho$ 、 $Er$ 、 $Tm$ 、アルカリ金属及び  $Yb$  の群からなる 1 つ、2 つ又はそれ以上の元素であり、
- $X$  は、 $O$  又はハロゲンであり、
- $G$  は、 $Si$  を置き換える四価元素であり、及びここで、 $0 \leq z \leq 1$  が当てはまり、
- $L$  は三価元素であり、及びここで、 $0 \leq v \leq 0.5$  が当てはまり、かつ
- $a$  は  $0.6 \sim 1.0$  である ] で表される、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の蛍光体。

## 【請求項 6】

- $A$  は、 $Cu$ 、 $Zn$  又はこれらの組み合わせから選択され、
- $B$  は  $La$  であり、かつ
- $E$  は  $Li$  であり、ここで、
- $0.04 \leq x + y \leq 0.3$  及び  $0.04 \leq h + i \leq 0.3$  が当てはまり、
- $D$  は、 $Eu$ 、 $Co$ 、 $Li$ 、 $Mn$  及びこれらの組み合わせから選択され、
- $G$  は、 $Si$  を置き換える  $C$  又は  $Ge$  であり、及びここで、 $0 \leq z \leq 0.5$  が当てはまり、
- $L$  は、 $B$ 、 $Ga$  又は  $In$  であり、及びここで、 $0 \leq v \leq 0.5$  が当てはまる、請求項 5 に記載の蛍光体。

## 【請求項 7】

一般式：



[ 式中、

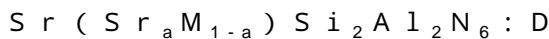
- Mは、Ca、Ba、Mgから、単独で又は組み合わせて選択され、
- Bは三価金属であり、
- Dは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、アルカリ金属及びYbの群からなる1つ、2つ又はそれ以上の元素であり、
- Xは、O又はハロゲンであり、及びここで、 $0 \leq x+y \leq 0.4$ であり、及び
- aは、 $0.6 \sim 1.0$ である ] で表される、請求項1から5までのいずれか1項に記載の蛍光体。

【請求項8】

- BはLaであり、
- Dは、Eu、Ce、Li、Mn及びこれらの組み合わせから選択され、及び $0.04 \leq x+y \leq 0.3$ が当てはまる、請求項7に記載の蛍光体。

【請求項9】

一般式



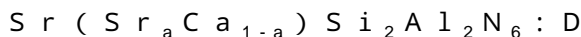
で表され、Mは、Ca、Ba、Zn、Mgの群から選択され、及びaは $0.6 \sim 1.0$ である、請求項1から5まで又は請求項7のいずれか1項に記載の蛍光体。

【請求項10】

aは $0.8 \sim 1.0$ である、請求項9に記載の蛍光体。

【請求項11】

式：



で表され、Dは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、アルカリ金属及びYbの群からなる1つ、2つ又はそれ以上の元素であり、及びaは $0.6 \sim 1.0$ である、請求項1から5まで、請求項7、9又は10のいずれか1項に記載の蛍光体。

【請求項12】

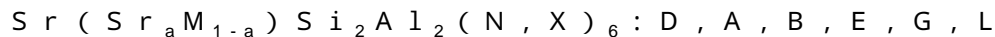
Dは、Euであるか又はDは、Eu及び1つ又はそれ以上のアルカリ金属である、請求項1から11までのいずれか1項に記載の蛍光体。

【請求項13】

前記アルカリ金属はLiである、請求項12に記載の蛍光体。

【請求項14】

一般式：



で表される蛍光体であって、ここで、

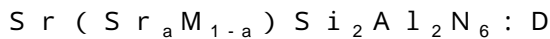
- Mは、Ca、Ba、Mgから、単独で又は組み合わせて選択され、
- Dは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、アルカリ金属及びYbの群からなる1つ、2つ又はそれ以上の元素であり、
- Aは、M及びDとは異なる二価金属から選択され、
- Bは三価金属であり、
- Eは一価金属であり、
- Gは四価元素であり、
- Lは三価元素であり、
- Xは、O又はハロゲンであり、
- パラメータaは、 $0.6 \sim 1.0$ であり、及び前記蛍光体は空間群P1、P2、

P1

又はP2<sub>1</sub>で結晶化する、蛍光体。

## 【請求項 15】

一般実験式



で表される蛍光体であって、ここで、

- Mは、Ca、Ba、Zn、Mg及び/又はLiからなる群から選択され、
  - Dは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm及びYbから選択され、
- パラメータaは、0.6～1.0であり、及び前記蛍光体は空間群P1、P2、 $\overline{\text{P1}}$

又はP2<sub>1</sub>で結晶化する、蛍光体。

## 【請求項 16】

Dは、Eu及びCeから選択される、請求項15に記載の蛍光体。

## 【請求項 17】

パラメータaは0.8～1.0である、請求項14又は15記載の蛍光体。

## 【請求項 18】

Dの濃度は、アルカリ土類金属の濃度を基準として、0.1モル%～20モル%である、請求項5から17までのいずれか1項に記載の蛍光体。

## 【請求項 19】

Dの濃度は、アルカリ土類金属の濃度を基準として、1モル%～10モル%である、請求項18に記載の蛍光体。

## 【請求項 20】

次の工程：

A) 固体として存在する、Sr、Al、Si及びEuのための出発材料、並びに任意にCaのための出発材料、及び場合により元素A、B、E、L及びGのための出発材料を準備する工程、

B) 前記出発材料を混合する工程、

C) 前記出発材料を、不活性ガス雰囲気下で又はフォーミングガス雰囲気下で、少なくとも1500℃に加熱し、かつ焼成ケーキを形成する工程、及び

D) 前記焼成ケーキを粉砕して蛍光体にする工程

を有する、請求項5から19までのいずれか1項記載の蛍光体の製造方法。

## 【請求項 21】

赤色光を発光するための蛍光体であって、一般実験式 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ （式中、 $0.8 < x < 1$ ）を示し、Sr格子サイト、Ca格子サイト及び/又はSr/Ca格子サイトの、境界値を含めて0.1%～5%は、Euに置き換えられていて、ここで、X線構造分析において、前記蛍光体は、斜方晶の記述でミラー指数

## 【数1】

$$1\bar{2}1$$

を示す反射(R)を示す、赤色光を発光するための蛍光体。

## 【請求項 22】

0.85 < x < 0.95、及びSr格子サイトの、境界値を含めて0.35%～2.2%は、Euに置き換えられている、請求項21に記載の蛍光体。

## 【請求項 23】

Cu-K<sub>α</sub>放射線を用いた単色照射の際の粉末回折図において、36.7°～37.7°の2θで、ミラー指数

## 【数2】

$$1\bar{2}1$$

を示す反射(R)を示す、請求項21又は22に記載の蛍光体。

## 【請求項 2 4】

前記反射 ( R ) は、主反射を基準として、境界値を含めて 0 . 3 % ~ 8 % の強度を示す、請求項 2 3 に記載の蛍光体。

## 【請求項 2 5】

前記蛍光体は、境界値を含めて 5 9 6 nm ~ 6 0 6 nm の主波長を示し、前記蛍光体から発せられた放射線スペクトルの、最大値の半分の高さでの幅は、境界値を含めて 7 5 nm ~ 8 7 nm であり、かつ前記蛍光体は、境界値を含めて 4 1 0 nm ~ 4 5 0 nm の波長領域で、相対的な吸収極大を示し、かつ放射線を発するために青色光で励起可能である、請求項 2 1 から 2 4 までのいずれか 1 項に記載の蛍光体。

## 【請求項 2 6】

次の工程：

- A ) 固体として存在する、S r、A l、S i 及び E u のための出発材料、並びに任意に C a のための出発材料を準備する工程、
- B ) 前記出発材料を混合する工程、
- C ) 前記出発材料を、窒素雰囲気下で又はフォーミングガス雰囲気下で、少なくとも 1 5 0 0 に加熱し、かつ焼成ケーキを形成する工程、及び
- D ) 前記焼成ケーキを粉砕して蛍光体にする工程

を有する、請求項 2 1 から 2 4 までのいずれか 1 項に記載の蛍光体の製造方法。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 3 4 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 3 4 2】

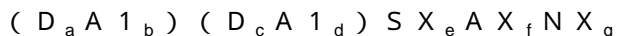
ここに記載された発明は、実施例に基づく記載によって制限されるものではない。むしろ、本発明は、全ての新規の特徴並びにこれらの特徴の全ての組み合わせを有し、これは、特に、これらの特徴又はその組合せが特許請求の範囲又は実施例に明確には記載されていない場合であっても、特許請求の範囲の特徴の全ての組合せを含むものとする。

以下に、好ましい実施形態が記載される：

好ましい実施形態

1 . 無機物質を含む蛍光体であって、前記無機物質は、その組成において少なくとも元素 D、元素 A 1、元素 A X、元素 S X 及び元素 N X (ここで、D は、M n、C e、P r、N d、S m、E u、T b、D y、H o、E r、T m、アルカリ金属 ( L i、N a、K、R b、C s ) 及び Y b の群からなる 1 つ、2 つ又はそれ以上の元素を表し、A 1 は、D に含まれていない、二価金属の群からなる 1 つ、2 つ又はそれ以上の元素を表し、S X は、四価金属の群からなる 1 つ、2 つ又はそれ以上の元素を表し、A X は、三価金属の群からなる 1 つ、2 つ又はそれ以上の元素を表し、及び N X は、O、N、S、C、C l、F の群からなる 1 つ、2 つ又はそれ以上の元素を表す) を含み、及び  $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6$  と同じ結晶構造を示す、蛍光体。

2 . 前記無機物質は、次の一般式：



[式中、 $a + b = 1$  及び  $c + d = 1$  及びここでパラメータ a、b、c、d、e、f 及び g は、次の条件を満たし、ここで、 $0 \leq a \leq 0.5$  ;  $0 \leq c \leq 0.5$  ;  $0 \leq b \leq 1$  ;  $0 \leq d \leq 1$  ;  $a + c > 0$  ;  $b + d < 2$  ;  $0.1 \leq e \leq 8$  ;  $0.1 \leq f \leq 16$  ;  $0.8 (f + 4 / 3e + 2 / 3 (b + d)) \leq g$  ; 及び  $g \leq 1.2 (f + 4 / 3e + 2 / 3 (b + d))$  )、ここで、 $0 \leq a \leq 0.1$  及び  $0 \leq c \leq 0.1$  であることができる]

によって記載される、前記実施形態に記載の蛍光体。

3 . 一般式：



[式中、M は、C a、B a、M g から、単独で又は組み合わせて選択され、A は、M 及び

Dとは異なる二価金属から選択され、Bは三価金属であり、Eは一価金属であり、Gは四価元素であり及びLは三価元素である]で表される蛍光体。

4. 一般式  $A_1 (A_{1-a} M_{1-a}) S X_2 A X_2 N X_6 : D$

で表される、前記実施形態のいずれか1つに記載の蛍光体。

5. パラメータaは、0.6 ~ 1.0、若しくは、0.8 ~ 1.0である、前記実施形態4に記載の蛍光体。

6. 一般式：

$Sr_{(1-x-h)} (Sr_a M_{1-a})_{(1-y-i)} A_{(x+y)} B_{(h+i)/2} E_{(h+i)/2} Si_{(2-z)} G_z Al_2 N_6 : D$

[式中、Mは、Ca、Ba、Mgから、単独で又は組み合わせて選択され、Aは、Mとは異なる二価金属、例えばCu、Zn又はこれらの組み合わせから選択され、Bは三価金属、例えばLaであり、Eは一価金属、例えばLiであり、ここで、 $0 < x+y < 0.4$ 、好ましくは $0.04 < x+y < 0.3$ 、及び $0 < h+i < 0.4$ 、好ましくは $0.04 < h+i < 0.3$ が当てはまる]で表される、前記実施形態のいずれか1つに記載の蛍光体。

7. 一般式：

$Sr_{(1-x)} (Sr_a M_{1-a})_{(1-y)} B_{(x+y)} Si_{2-(x+y)} Al_{2+(x+y)} (N, X)_6 : D$

[式中、Bは三価金属、例えばLaであり、かつ $0 < x+y < 0.4$ 、好ましくは $0.04 < x+y < 0.3$ が当てはまる]で表される、前記実施形態1から5までのいずれか1つに記載の蛍光体。

8. 一般式：

$Sr_{(1-x-h)} (Sr_a M_{1-a})_{(1-y-i)} A_{(x+y)} B_{(h+i)/2} E_{(h+i)/2} Si_{(2-z)} G_z Al_2 (N, X)_6 : D$ 又は

$Sr_{(1-x)} (Sr_a M_{1-a})_{(1-y)} B_{(x+y)} Si_{2-(x+y)} Al_{2+(x+y)} (N, X)_6 : D$

[Mは、Ca、Ba、Mgから、単独で又は組み合わせて選択され、Aは、Mとは異なる二価金属、例えばCu、Zn又はこれらの組み合わせから選択され、Bは三価金属、例えばLaであり、Eは一価金属、例えばLiであり、ここでDは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、アルカリ金属及びYbの群からなる1つ、2つ又はそれ以上の元素であり、好ましくはEu、Ce、Li、Mn及びこれらの組み合わせから選択される]で表される、前記実施形態のいずれか1つに記載の蛍光体。

9. Dは、Eu及び1つ又はそれ以上のアルカリ金属、好ましくはLiである、前記実施形態8に記載の蛍光体。

10. 一般式  $Sr (Sr_a M_{1-a}) Si_2 Al_2 N_6 : D$ で表され、Mは、Ca、Ba、Zn、Mgの群から選択される、前記実施形態のいずれか1つに記載の蛍光体。

11. 式： $Sr (Sr_a Ca_{1-a}) Si_2 Al_2 N_6 : D$ で表され、Dは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuの群から、それぞれ単独で又はそれらの組み合わせで選択される少なくとも1つの付活元素である、前記実施形態のいずれか1つに記載の蛍光体。

12. 付活元素の濃度は、アルカリ土類金属の濃度を基準として、0.1モル% ~ 20モル%、好ましくは0.1モル% ~ 10モル%、又は1モル% ~ 10モル%である、前記実施形態のいずれか1つに記載の蛍光体。

13. 次の工程：

A) 固体として存在する、Sr、Al、Si及びEuのための出発材料、並びに任意にCaのための出発材料、及び場合により元素A、B、E、L及びGのための出発材料を準備する工程、

B) 前記出発材料を混合する工程、

C) 前記出発材料を、不活性ガス雰囲気下で、好ましくは窒素雰囲気下で又はフォーミングガス雰囲気下で、少なくとも1500℃に加熱し、かつ焼成ケーキを形成する工程、及び

D) 前記焼成ケーキを粉砕して蛍光体にする工程

を有する、前記実施形態のいずれか１つに記載の蛍光体の製造方法。

１４．  $\text{Sr}$ 、 $\text{Al}$  及び / 又は  $\text{Ca}$  のための出発材料として、純金属、金属合金、ケイ化物、窒化物、水素化物、酸窒化物、酸化物、ハロゲン化物又はこれらの混合物を使用し、ここで  $\text{Si}$  のための出発材料として、ケイ素金属、窒化ケイ素、アルカリ土類金属ケイ化物、シリコンジイミド又はこれらの混合物を使用し、かつ  $\text{Eu}$  のための出発材料として、次の物質：ユウロピウム金属、酸化ユウロピウム、窒化ユウロピウム、水素化ユウロピウム、ハロゲン化ユウロピウムの少なくとも１つを使用する、前記実施形態１３に記載の方法。

１５． 工程  $c$  ) において、融剤及び / 又はフラックスとして、次の物質： $\text{LiF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{SrCl}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{NaBO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{HF}_2$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{KBF}_4$ 、及び  $\text{EuF}_3$  の少なくとも１つが添加されている、実施形態１３又は１４に記載の方法。

１６． 工程  $D$  ) に続く工程  $E$  ) において、蛍光体の焼成を、少なくとも  $1500$  の温度でフォーミングガス雰囲気下で行う、実施形態１３から１５までのいずれか１つに記載の方法。

１７． 少なくとも  $1500$  の温度を、工程  $C$  ) 及び / 又は工程  $E$  ) において少なくとも２時間保持する、実施形態１３から１６までのいずれか１つに記載の方法。

１８． 出発材料として、 $\text{Ca}_3\text{N}_2$ 、 $\text{Sr}_3\text{N}_2$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、及び  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、及び場合により、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Zn}_3\text{N}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  及び黒鉛を使用し、ここで、次の原子比：

$\text{Sr} : \text{Ca} : \text{Al} : \text{Si} : \text{Eu} = (1 + a) : (1 - a) : 2 : 2 : y$

が存在するように秤量を行い、ここで、 $y$  は、 $\text{Eu}$  によって置き換えられる二価の格子サイトの割合であり、ここで、工程  $B$  ) を、窒素雰囲気中で酸素不含及び水不含で実施し、フラックスとして、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  及び / 又は  $\text{LiBF}_4$  を添加し、ここで、工程  $C$  ) を、 $\text{N}_2 / \text{H}_2$  雰囲気下で、 $1650 \pm 50$  の温度で少なくとも３時間実施し、かつ、ここで、少なくとも工程  $C$  ) を、境界値を含めて  $0.9 \text{ bar} \sim 1.5 \text{ bar}$  の圧力で実施する、実施形態１３から１７までのいずれか１つに記載の方法。

１９． 実施形態１から１２まで及び２０から２１までのいずれか１つに記載の蛍光体の、発光ダイオード中での使用において、前記発光ダイオードは、作動時に青色光を発する少なくとも１種の半導体チップを有し、前記蛍光体は、光路に沿って前記半導体チップの下流に配置されている、蛍光体の発光ダイオード中での使用。

２０． 一般実験式  $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6 : \text{D}$

[ 式中、 $\text{M}$  は、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Mg}$  及び / 又は  $\text{Li}$  からなる群から選択される ] の蛍光体。

２１．  $\text{D}$  は、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Tm}$  及び  $\text{Yb}$  から選択され、好ましくは  $\text{D}$  は、 $\text{Ce}$  及び  $\text{Eu}$  である、前記実施形態２０に記載の蛍光体。

２２． -  $300 \text{ nm} \sim 570 \text{ nm}$  の波長領域で一次放射線を発する放射源 ( ３５ ) 、  
- 前記一次放射源 ( ３５ ) の光路中に配置されていて、かつ前記一次放射線の少なくとも一部を、 $570 \text{ nm} \sim 800 \text{ nm}$ 、好ましくは  $580 \text{ nm} \sim 700 \text{ nm}$ 、更に好ましくは  $590 \text{ nm} \sim 650 \text{ nm}$  のオレンジ色～赤色の波長領域の二次放射線に変換する、実施形態１から１２まで及び２０から２１までのいずれか１つに記載の第１の蛍光体 ( ４０ )

を有する、照明装置 ( ３０ ) 。

２３． 更に、

- 前記一次放射源の光路中に配置されていて、かつ第１の蛍光体とは異なる発光を示す第２の蛍光体 ( ４５ )

を有する、前記実施形態２２に記載の照明装置 ( ３０ ) 。

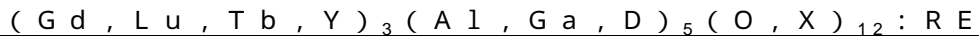
24. 更に、

- 二次放射線の光路中に配置されていて、かつ前記二次放射線の少なくとも一部を吸収しかつ変換する第2の蛍光体(45)

を有する、前記実施形態22又は23に記載の照明装置(30)。

25. - 第2の蛍光体が、元素M、A、D、E及びXを有し、ここで、Mは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm及びYbからなる群から選択される1つ又はそれ以上の元素であり、Aは、Mとは異なる二価金属元素からなる群から選択される1つ又はそれ以上の元素であり、Dは、四価金属元素からなる群から選択される1つ又はそれ以上の元素であり、Eは、三価金属元素からなる群から選択される1つ又はそれ以上の元素であり、Xは、O、N、及びFからなる群から選択される1つ又はそれ以上の元素であり、かつ、CaAlSiN<sub>3</sub>と同じ結晶構造を有する、前記実施形態22から24までのいずれか1つに記載の照明装置(30)。

26. 第2の蛍光体が、一般構造式：



[式中、Xは、ハロゲン化物、N又は二価元素であり、Dは、三価元素又は四価元素であり、かつREは、付活剤としての希土類金属、特に任意の共ドーパントを有するセリウムである]を示す、前記実施形態22から24までのいずれか1つに記載の照明装置(30)。

27. - 一般式  $(Gd, Lu, Tb, Y)_3(Al, Ga, D)_5(O, X)_{12}: RE$

[式中、Xは、ハロゲン化物又は二価元素であり、Dは、三価元素又は四価元素であり、かつREは、付活剤としての希土類金属、特に任意の共ドーパントを有するセリウムである]

の第2の蛍光体を有し、

- 第2の蛍光体は、一次放射源(35)の光路中に配置されている、フラッシュ用途に適した、前記実施形態22に記載の照明装置(30)。

28. - 第2の蛍光体は、希土類金属を基準としてそれぞれ、0.5~5モル%、好ましくは0.5~2モル%のセリウム割合及び0~0.5、好ましくは0.15~0.3のガリウム割合xを有する、一般式  $Lu_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}: Ce$ 、又は  $(Lu, Y)_3(Al_{1-x}Ga_x)_5(O)_{12}: Ce$  を示す、

フラッシュ用途に適した、前記実施形態27に記載の照明装置(30)。

29. - 第2の蛍光体は、1.5~5モル%、好ましくは2.5~5モル%のセリウム割合及び0~0.5のガリウム割合x、好ましくは0~0.1のガリウム割合xを有する、一般式  $(Gd, Y)_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}: Ce$ 、又は  $(Tb, Y)_3(Al_{1-x}Ga_x)_5(O)_{12}: Ce$  を示す、

フラッシュ用途に適した、前記実施形態22に記載の照明装置(30)。

30. - さらに、第2の放射源が存在し、第2の放射源の光路中に、第2の放射源の一次放射線を二次放射線に変換する蛍光体が配置されていて、かつ

- 第1の放射源の二次放射線と、第2の放射源の二次放射線との混合により、前記照明装置の全体の発光放射線が生じる、

フラッシュ用途に適した、前記実施形態26から29までのいずれか1つに記載の照明装置(30)。

31. - 第2の放射源の変換された放射線の色域は、第1の放射源の変換された放射線の色域とは異なる、

フラッシュ用途に適した、前記実施形態30に記載の照明装置(30)。

32. - 第1の放射源と第2の放射源とは異なる電流強度で作動可能であり、かつ第1の放射源と第2の放射源との異なる電流強度によって、前記照明装置の全体の発光放射線の色域が調節可能である、

フラッシュ用途に適した、前記実施形態31に記載の照明装置(30)。

33. - 第1の放射源の蛍光体と第2の放射源の蛍光体とは、光学素子、好ましくはレンズの下流に配置されていて、前記光学素子は、第1の放射源の二次放射線と第2の放



射源の二次放射線とを混合して、全体の発光放射線を生成する、

フラッシュ用途に適した、前記実施形態 3 1 又は 3 2 に記載の照明装置 ( 3 0 )。

3 4 . - 第 1 の蛍光体は、一般式  $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6:D$  ( 式中、  
0 . 7 a、好ましくは 0 . 8 a、更に好ましくは 0 . 8 4 a である ) を示し、かつ

- 第 2 の蛍光体として、一般式  $(Gd, Lu, Y; Tb)_3(Al, Ga)_5(O)_{12}:RE$  ( 式中、RE は、希土類金属、好ましくは Ce である ) のガーネットが存在する、  
CRI 80 を有する白色光を生成するための、前記実施形態 2 2 に記載の照明装置。

3 5 . - 第 2 の蛍光体は、一般式  $Y_3(Al_{1-x}Ga_x)_5(O)_{12}:Ce$  ( 式中、Ga  
の割合は、0 . 2 x 0 . 6、好ましくは 0 . 3 x 0 . 5、更に好ましくは 0 . 3  
5 x 0 . 4 5 である ) を示す、

CRI 80 を有する白色光を生成するための、前記実施形態 3 4 に記載の照明装置。

3 6 . - 前記放射源 ( 3 5 ) は、430 nm ~ 470 nm、好ましくは 440 nm ~  
460 nm の波長領域で一次放射線を発し、

- 第 2 の蛍光体として、一般式  $(Gd, Lu, Y, Tb)_3(Al, Ga)_5(O)_{12}:RE$ 、好ましくは  $(Lu, Y)_3(Al, Ga)_5(O)_{12}:RE$  ( 式中、RE は、希土  
類金属、好ましくは Ce である ) のガーネットが存在している、

CRI 90 を有する白色光を生成するための、実施形態 2 2 に記載の照明装置。

3 7 . - 第 1 の蛍光体中で、金属 M は、Sr 及び Ca であり、パラメータ a について  
、0 . 7 a、好ましくは 0 . 8 a、更に好ましくは 0 . 8 4 a が当てはまり、かつ  
付活剤 D の割合は、1 . 5 %、好ましくは 3 . 5 %、更に好ましくは 4 . 5 % であ  
る、

CRI 90 を有する白色光を生成するための、前記実施形態 3 6 に記載の照明装置。

3 8 . - 第 2 の蛍光体は、次の蛍光体：

- 一般式  $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}:Eu$  ( 式中、 $0 < z \leq 4$  ) のベータ - SiAlON

- 量子ドットとしてのナノ半導体材料、

- 一般組成  $AE_{2-x}RE_xSiO_{4-x}N_x:Eu$  ( 式中、AE は、Sr、Ca、Ba、Mg  
であり、RE は、希土類金属である ) 又は一般組成  $AE_{2-x}RE_xSi_{1-y}O_{4-x-2y}N_x:$   
Eu のニトリド - オルトケイ酸塩

の群からの少なくとも 1 つの蛍光体から選択される、

実施形態 2 2 から 2 4 までのいずれか 1 項に記載の照明装置。

3 9 . - 第 1 の蛍光体は、一般式  $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6:D$  ( 式中、  
0 . 7 a、好ましくは 0 . 8 a、更に好ましくは 0 . 8 4 a、及び付活剤 D の割合  
は、2 モル %、好ましくは 3 モル %、更に好ましくは 4 モル % である ) を示し、か  
つ

- 第 2 の蛍光体は、一般式  $Y_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}:Ce$  ( 式中、0 . 2 x 0  
. 6、好ましくは 0 . 3 x 0 . 5、更に好ましくは 0 . 3 x 0 . 4 5 ) 又は  $Lu$   
 $_3(Al_{1-x}Ga_x)O_{12}:Ce$  ( 式中、0 x 0 . 6、好ましくは 0 x 0 . 4、更  
に好ましくは 0 x 0 . 2 5 ) を示し、かつ希土類金属を基準としてそれぞれ 0 . 5 ~  
5 モル %、好ましくは 0 . 5 ~ 3 モル %、更に好ましくは 0 . 5 ~ 2 . 5 モル % の Ce 割  
合を有する、

バックライト用途に適した、実施形態 2 3 又は 2 4 に記載の照明装置。

4 0 . - 第 1 の蛍光体は、一般式  $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6:D$  ( 式中、  
0 . 7 a、好ましくは 0 . 8 a、更に好ましくは 0 . 8 4 a、及び付活剤 D の割合  
は、4 モル %、好ましくは 8 モル %、更に好ましくは 10 モル % である ) を示し、  
かつ

- 第 2 の蛍光体は、ベータ - SiAlON の  $Si_{6-x}Al_zO_yN_{8-y}:RE_z$  ( 式中、  
 $0 < x \leq 4$ 、 $0 < y \leq 4$ 、 $0 < z < 1$ 、及び RE は、希土類金属から選択される 1 種以上  
の元素、好ましくは少なくとも Eu 及び / 又は Yb を含む ) を示す、

バックライト用途に適した、実施形態 2 3 又は 2 4 に記載の照明装置。

4 1 . - 第 1 の蛍光体は、一般式  $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6:D$  ( 式中、

0.7 a、好ましくは0.8 a、更に好ましくは0.84 a、及び付活剤Dの割合は、4モル%、好ましくは8モル%、更に好ましくは10モル%である)を示し、かつ

- 第2の蛍光体は、一般式  $A E_{2-x} L_x S i O_{4-x} N_x : R E$  及び / 又は  $A E_{2-x} L_x S i_{1-y} O_{4-x-2y} N_x : R E$  及び / 又は  $A E_2 S i O_4 : R E$  (式中、A Eは、M g、C a、S r、B aからなる1種以上の元素を含み、かつR Eは、希土類金属から選択される1種以上の元素、好ましくは少なくともE uを含み、かつLは、R Eとは異なる希土類金属から選択される1種以上の元素を含み、 $0 < x \leq 0.1$ 、好ましくは $0.003 \leq x \leq 0.02$  及び  $0 < y \leq 0.1$ 、好ましくは $0.002 \leq y \leq 0.02$ )を示す  
バックライト用途に適した、実施形態23又は24に記載の照明装置。

42. 第2の蛍光体は、A Eとして、少なくともS r及びB aを含み、かつS rとB aとの比率について、 $0.5 \leq B a : S r \leq 2$ 、好ましくは $0.75 \leq B a : S r \leq 1.25$ が当てはまる、

バックライト用途に適した、前記実施形態41に記載の照明装置。

43. - 第1の蛍光体は、一般式  $S r (S r_a C a_{1-a}) S i_2 A l_2 N_6 : D$  (式中、 $0.7 \leq a \leq 1$ 、好ましくは $0.8 \leq a \leq 1$ 、更に好ましくは $0.84 \leq a \leq 1$ 、及び付活剤Dの割合は、4モル%、好ましくは8モル%、更に好ましくは10モル%である)を示し、かつ

- 第2の蛍光体は、ナノ結晶質材料の形の量子ドットを含み、前記ナノ結晶質材料は、I I - V I族系化合物及び / 又はI I I - V族系化合物及び / 又はI V - V I族系化合物及び / 又は金属ナノ結晶を含み、これらは、一次放射線で励起した場合に、 $500 \sim 560$  nm、好ましくは $510 \sim 550$  nm、更に好ましくは $520 \sim 540$  nmのピーク波長を有する緑色～黄色のスペクトル領域の二次放射線を発する、

バックライト用途に適した、前記実施形態23又は24に記載の照明装置。

44. 第1の蛍光体(40)は、第1のマトリックス材料(50)中に埋め込まれている、前記実施形態22から43までのいずれか1つに記載の照明装置。

45. 第1のマトリックス材料(50)は、ガラス、シリコン、エポキシ樹脂、ポリシラザン、ポリメタクリレート及びポリカルボナート、並びにこれらの組み合わせの材料の群から選択される、前記実施形態44に記載の照明装置。

46. - 第1の蛍光体及び / 又は第2の蛍光体は、粒子として存在し、かつ $5 \sim 30 \mu m$ の平均粒度を有する、前記実施形態22から43までのいずれか1つに記載の照明装置。

47. 第1及び / 又は第2の蛍光体(40)は、セラミック変換エレメントとして存在する、前記実施形態22から43までのいずれか1つに記載の照明装置。

48. 第2の蛍光体(45)は、第2のマトリックス材料(55)中に埋め込まれている、前記実施形態23から43までのいずれか1つに記載の照明装置。

49. 第1の蛍光体(40)及び第2の蛍光体(45)は、互いに混合されている、前記実施形態23から43までのいずれか1つに記載の照明装置。

50. 第1の蛍光体(40)及び / 又は第2の蛍光体(45)は、前記放射源から隔てられている、前記実施形態22から49までのいずれか1つに記載の照明装置。

51. 前記放射源は、L E D、O L E D又はレーザーを含む、前記実施形態22から50までのいずれか1つに記載の照明装置。

52. 更に、一次放射線及び / 又は部分的に二次放射線を吸収するフィルタ又はフィルタ粒子が存在する、前記実施形態22から51までのいずれか1つに記載の照明装置。

53. 赤色光を発光するための蛍光体であって、一般実験式  $S r_x C a_{1-x} A l S i N_3 : E u$  (式中、 $0.8 < x \leq 1$ )を示し、S r格子サイト、C a格子サイト及び / 又はS r / C a格子サイトの、境界値を含めて $0.1\% \sim 5\%$ は、E uに置き換えられていて、ここで、X線構造分析において、前記蛍光体は、斜方晶の記述でミラー指数

## 【数 9】

## 1 2 1

を示す反射 ( R ) を示す、赤色光を発光するための蛍光体。

5 4 .  $0.85 \times 0.95$ 、及び S r 格子サイトの、境界値を含めて  $0.35\% \sim 2.2\%$  は、E u に置き換えられている、前記実施形態 5 3 に記載の蛍光体。

5 5 . C u - K  $\gamma$  - 放射線を用いた単色照射の際の粉末回折図において、 $36.7^\circ \sim 37.7^\circ$  の  $2\theta$  で、ミラー指数

## 【数 1 0】

## 1 2 1

を示す反射 ( R ) を示す、前記実施形態 5 3 又は 5 4 に記載の蛍光体。

5 6 . 前記反射 ( R ) は、主反射を基準として、境界値を含めて  $0.3\% \sim 8\%$  の強度を示す、前記実施形態 5 5 に記載の蛍光体。

5 7 . 前記蛍光体は、境界値を含めて  $596\text{ nm} \sim 606\text{ nm}$  の主波長を示し、前記蛍光体から発せられた放射線スペクトルの、最大値の半分の高さでの幅は、境界値を含めて  $75\text{ nm} \sim 87\text{ nm}$  であり、かつ前記蛍光体は、境界値を含めて  $410\text{ nm} \sim 450\text{ nm}$  の波長領域で、相対的な吸収極大を示し、かつ放射線を発するために青色光で励起可能である、前記実施形態 5 3 から 5 6 までのいずれか 1 つに記載の蛍光体。

5 8 . 次の工程：

A ) 固体として存在する、S r、A l、S i 及び E u のための出発材料、並びに任意に C a のための出発材料を準備する工程、

B ) 前記出発材料を混合する工程、

C ) 前記出発材料を、窒素雰囲気下で又はフォーミングガス雰囲気下で、少なくとも  $1500^\circ\text{C}$  に加熱し、かつ焼成ケーキを形成する工程、及び

D ) 前記焼成ケーキを粉砕して蛍光体にする工程

を有する、前記実施形態 5 3 から 5 7 までのいずれか 1 つに記載の蛍光体の製造方法。

5 9 . S r、A l 及び / 又は C a のための出発材料として、純金属、金属合金、ケイ化物、窒化物、酸窒化物、酸化物、ハロゲン化物又はこれらの混合物を使用し、ここで S i のための出発材料として、ケイ素金属、窒化ケイ素、アルカリ土類金属ケイ化物、シリコンジイミド又はこれらの混合物を使用し、かつ E u のための出発材料として、次の物質：ユウロピウム金属、酸化ユウロピウム、窒化ユウロピウム、ハロゲン化ユウロピウムの少なくとも 1 つを使用する、前記実施形態 5 8 に記載の方法。

6 0 . 工程 c ) において、融剤及び / 又はフラックスとして、次の物質：L i F、L i C l、N a F、N a C l、S r C l<sub>2</sub>、S r F<sub>2</sub>、C a C l<sub>2</sub>、C a F<sub>2</sub>、B a C l<sub>2</sub>、B a F<sub>2</sub>、N H<sub>4</sub> C l、N H<sub>4</sub> F、K F、K C l、M g F<sub>2</sub>、M g C l<sub>2</sub>、A l F<sub>3</sub>、H<sub>3</sub> B O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub> O<sub>3</sub>、L i<sub>2</sub> B<sub>4</sub> O<sub>7</sub>、N a B O<sub>2</sub>、N a<sub>2</sub> B<sub>4</sub> O<sub>7</sub>、L i B F<sub>4</sub> の少なくとも 1 つが添加されている、実施形態 5 8 又は 5 9 に記載の方法。

6 1 . 工程 D ) に続く工程 E ) において、蛍光体の焼成を、少なくとも  $1500^\circ\text{C}$  の温度でフォーミングガス雰囲気下で行う、実施形態 5 8 から 6 0 までのいずれか 1 つに記載の方法。

6 2 . 少なくとも  $1500^\circ\text{C}$  の温度を、工程 C ) 及び / 又は工程 E ) において少なくとも 2 時間保持する、実施形態 5 8 から 6 1 までのいずれか 1 つに記載の方法。

6 3 . 出発材料として、C a<sub>3</sub> N<sub>2</sub>、S r<sub>3</sub> N<sub>2</sub>、A l N、S i<sub>3</sub> N<sub>4</sub> 及び E u<sub>2</sub> O<sub>3</sub> を使用し、

ここで、次の原子比：C a : S r : A l : S i : E u = ( 1 - x ) : x : 1 : 3 : y が存在するように秤量を行い、

ここで、y は、E u によって置き換えられる S r 格子サイトの割合であり、

ここで、工程 B ) を、窒素雰囲気中で酸素不含及び水不含で実施し、

ここで、フラックスとして、A l F<sub>3</sub>、L i<sub>2</sub> B<sub>4</sub> O<sub>7</sub> 及び / 又は L i B F<sub>4</sub> を添加し、

ここで、工程 C ) を、 $N_2 / H_2$  雰囲気下で、 $1650 \pm 50$  の温度で少なくとも 3 時間実施し、

かつここで、少なくとも工程 C ) を、境界値を含めて  $0.9 \text{ bar} \sim 1.5 \text{ bar}$  の圧力で実施する、実施形態 58 から 62 までのいずれか 1 つに記載の方法。

64. 実施形態 53 から 57 までのいずれか 1 つに記載の蛍光体の、発光ダイオード中での使用において、前記発光ダイオードは、作動時に青色光を発する少なくとも 1 種の半導体チップを有し、前記蛍光体は、光路に沿って前記半導体チップの下流に配置されている、蛍光体の発光ダイオード中での使用。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

G は、Si を置き換える四価元素、例えば C 又は Ge を表し、ここで、パラメータ  $z$  は次のこと： $0 \leq z \leq 1$ 、又は  $0 \leq z \leq 0.5$ 、又は  $0.02 \leq z \leq 0.3$  が当てはまり、ここで  $z$  は特に  $0.02$  又は  $0.4$  であることができるか、又は四価元素は存在しなくてもよいので、 $z = 0$  である。元素 L についてのパラメータ  $v$  は、次の値を取ることができる： $0 \leq v \leq 1$ 、更に  $0 \leq v \leq 0.5$ 。